

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-268751

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/44
C01F 17/00

(21)Application number : 07-072033

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.03.1995

(72)Inventor : MURAKAWA SHUNICHI
KISHINO TOSHIKAZU

(54) YTTRIUM-ALUMINUM-GARNET CALCINED POWDER AND PRODUCTION OF YTTRIUM-ALUMINUM-GARNET SINTERED COMPACT USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a sintered compact having satisfactory productivity and translucency and free from voids and defects in an arbitrary shape at a low cost with high productivity without adversely affecting the environment by mixing Al_2O_3 powder with Y_2O_3 powder, calcining the resultant mixture and specifying ratio in X-ray diffraction intensity.

CONSTITUTION: Powdery Al_2O_3 and powdery Y_2O_3 each having $\geq 99.0\%$ purity $\geq 5\text{m}^2/\text{g}$ BET specific surface area and $\leq 2\mu\text{m}$ particle diameter are mixed so that the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ is regulated to 0.43:0.57 and the resultant mixture is calcined at $1,000\text{--}1,600^\circ\text{C}$ for $\geq 0.5\text{hr}$ until $\geq 50\%$ rate of formation of YAG is attained. The calcined mixture is pulverized to prepare powdery starting material, a solvent is added and they are mixed and pulverized with a pot mill, etc., to obtain calcined particles having $\leq 12\mu\text{m}$ particle diameter. These particles are dried, screened and press-compacted to $\geq 2.1\text{g}/\text{cm}^3$ density so as to minimize voids in a formed sintered compact. The resultant compact is heated to $1,600\text{--}1,900^\circ\text{C}$ max. temp. at $50\text{--}300^\circ\text{C}/\text{hr}$ rate of temp. rise at $\leq 1 \times 10$ Torr degree of vacuum and it is held at the max. temp. for 2-20hr to obtain the objective YAG sintered compact having a ratio in X-ray diffraction intensity satisfying the formula and contg. $\geq 60\%$ YAG having $30\mu\text{m}$ average grain diameter.

YAG(420) / YAG(420):YAM(122):YAP(121):Y₂O₃(222) (1/2) O₂(113) ≥ 0.5

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3420377

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-268751

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/44			C 0 4 B 35/44	
C 0 1 F 17/00			C 0 1 F 17/00	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-72033

(22)出願日 平成7年(1995)3月29日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 村川 俊一

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 岸野 敏和

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54)【発明の名称】 イットリウム-アルミニウム-ガーネット仮焼粉末及びこれを用いたイットリウム-アルミニウム-ガーネット焼結体の製造方法

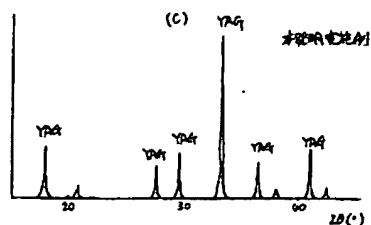
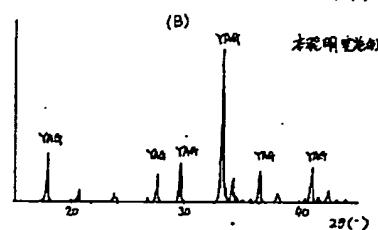
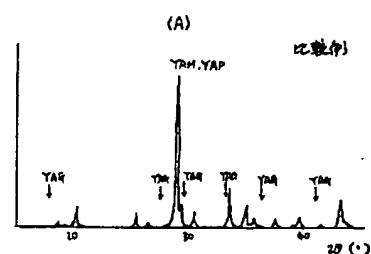
(57)【要約】

【構成】純度がそれぞれ99.0%以上の Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を混合した後、1000～1600℃で仮焼してなり、X線回折強度比が、

$YAG(420)/YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y_2O_3(222)+Al_2O_3(113) \geq 0.5$

を満たすイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末を所定形状に成形した後、1600～1900℃の温度で焼成してイットリウム-アルミニウム-ガーネット焼結体を製造する。

【効果】本焼成時のYAMからYAGへの変化による体積膨張に伴うポイドや欠陥の発生を抑制し、均一な焼結体を得ることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】純度がそれぞれ99.0%以上の Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を混合した後、1000～1600℃で仮焼してなり、X線回折強度比が、 $YAG(420)/YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y_2O_3(222)+Al_2O_3(113) \geq 0.5$

を満たすことを特徴とするイットリウム-アルミニウム-ガーネット仮焼粉末。

【請求項2】請求項1記載のイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末を所望の形状に成形した後、真空もしくは還元性雰囲気中、1600～1900℃の温度で焼成することを特徴とするイットリウム-アルミニウム-ガーネット焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透光性多結晶イットリウム-アルミニウム-ガーネット（以下YAGという）焼結体の製造方法およびこれに用いるYAG粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】YAG($Y_3Al_5O_{12}$)は結晶型が立方晶であるため、光の粒界散乱が起こりにくく透明体として良好であるため、各種の製造方法により透光性焼結体を得る試みがなされている。

【0003】具体的な製造方法としては、単結晶により作成する方法、 Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末をHIP処理やホットプレス焼成する方法、あるいはイットリウムイオンとアルミニウムイオンの尿素沈澱法で得られた原料を成形し、焼成する方法等により製造されている（例えば特公昭54-8369号公報参照）。

【0004】また、上記製造方法によって得られたYAGは、透光性、耐食性等の特徴を利用して時計用窓材、放電灯用発光管等に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記YAGの製造方法のうち、単結晶合成では高価であり、任意の形状に製作することが困難であるという問題があった。また、HIP処理による場合には装置が大きくなり、生産性が良くないという問題があった。さらに、ホットプレスにより製造する場合には、成型型に用いるカーボンから焼結体に炭素が入り、透明度が下がるという欠点があった。

【0006】また、尿素沈澱法では、アンモニア蒸気の処理が必要であり、環境に悪影響を与えるおそれがあった。

【0007】さらに、本出願人は、 Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を混合した後、仮焼して原料粉末とし、この原料粉末を所定形状に成形して焼成する製造方法を提案している（特開平6-107456号公報参照）。しかし、この製造方法において、仮焼後の粉末におけるYA

2

G結晶の生成率は10～50%程度であったため、本焼成時にYAMからYAGへ変化する際の体積膨張に伴って、焼結体中にボイドや欠陥が生じやすく、透光性の高いYAG焼結体を得にくいという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、純度がそれぞれ99.0%以上の Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を混合した後、1000～1600℃で仮焼してなり、X線回折強度比が、

10 $YAG(420)/YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y_2O_3(222)+Al_2O_3(113) \geq 0.5$

を満たすイットリウム-アルミニウム-ガーネット仮焼粉末を特徴とする。

【0009】また、本発明は、上記のイットリウム-アルミニウム-ガーネット仮焼粉末を所定形状に成形した後、1600～1900℃の温度で焼成してイットリウム-アルミニウム-ガーネット焼結体を製造することを特徴とする。

20 【0010】ここで、純度がそれぞれ99.0%以上の Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を用いたのは、純度が99.0%よりも低いと焼結体中に不純物が存在し、その透光性が低下するためである。

【0011】また、 Al_2O_3 粉末と Y_2O_3 粉末を1000～1600℃で仮焼するのは、この仮焼により Al_2O_3 と Y_2O_3 を化合させてYAGを生成し、本焼成時のボイドや欠陥の発生を抑制するとともに活性化を保持するためである。この時仮焼温度を1000～1600℃としたのは、1000℃よりも低いとYAG結晶の生成率が50%以下となって、本焼成での焼結過程でボイドや欠陥が発生しやすくなるためであり、一方仮焼温度が1600℃よりも高いと活性化が低くなって高温での焼成が必要となり、仮焼後の粉砕性も悪くなるためである。

【0012】さらに、上記仮焼により、 Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合粉末からYAPへ、YAPからYAMへ、YAMからYAGへとそれぞれ変化するが、本発明では得られた仮焼粉末をX線回折により分析した時の各ピーク強度比が、

30 $YAG(420)/YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y_2O_3(222)+Al_2O_3(113) \geq 0.5$

を満たせば良いことを見出した。この式は仮焼粉末におけるYAGの生成率を表しており、上記X線回折強度比が0.5以上であるとはYAG生成率が50%以上であることを意味している。ここで、上記X線回折強度比の限定を行ったのは、X線回折強度比が0.5未満、即ちYAG生成率が50%未満であると、 Al_2O_3 、YAP、YAM等の中間体を多く含むため、本焼成での焼結過程でこれらの中間体がYAGに変化する際の体積膨張によりボイドや欠陥が生じやすくなり、焼結体の透光性を高くすることが困難となるためである。

3

【0013】なお、好ましくは上記仮焼温度を1200～1350℃の範囲とし、YAG生成率を70～85%の範囲にすることによって、焼結体の透光性をより高くすることができる。

【0014】次に、得られた仮焼粉末を所定形状に成形した後、1600～1900℃で焼成するのは、1600℃よりも低いと焼結が不十分で緻密化せず透光性が低下するためであり、1900℃よりも高いと異常粒成長が生じて気孔を粒内に取り込み透光性が低下するだけでなく、YAGの蒸発が生じて均質な焼結体を作成できなくなるためである。

【0015】また、本焼成を真空もしくは還元性雰囲気で行うのは、焼結体の緻密化を容易に達成できるためである。

【0016】本発明のYAG焼結体は、例えばそれぞれ純度が99.0%以上、BET比表面積5m²/g以上のAl₂O₃粉末とY₂O₃粉末を、Al₂O₃:Y₂O₃が0.43:0.57となるように調整し、混合した後、1000～1600℃で0.5時間以上、上記のYAG生成率が50%以上となるまで仮焼する。なお、Al₂O₃粉末、Y₂O₃粉末の粒径はYAGの異常粒成長を防止するためにそれぞれ2μm以下であることが好ましい。

【0017】そして、これを粉砕して原料粉末とし、この原料に所定の溶媒を添加し、これをポットミル、回転ミル等で混合粉砕する。仮焼粉末の粒子は2μm以下、好ましくは1μm以下とする。この後、これを乾燥した後、80メッシュバスで整粒する。これを所定の成形手段、例えば金型プレス、冷間静水圧プレス(CIP)、押出成形等により任意の形状に成形する。例えば金型プレスによる場合には、2.5ton/cm²以上の圧力で加圧し、生成形体の密度をできるだけ高くする。成形体の密度は、焼結体のポイドを最小限に抑制するため2.1g/cm³以上とすることが好ましい。

【0018】そして、本焼成は真空度が1×10⁻²torr以下、好ましくは1×10⁻³torr以下の真空雰囲気において、昇温速度は、50～300℃/時間、好ましくは50～100℃/時間とし、最高温度1600～1900℃で2～20時間保持して行う。なお、真空雰囲気の代わりに、水素雰囲気あるいは窒素雰囲気の還元性雰囲気でも焼成しても良い。

【0019】このような本発明の製造方法によれば、YAG生成率が50%以上の仮焼粉末を用いるため、本焼成時のYAMからYAGへの体積変化に伴うポイドや欠陥の発生を抑制し、均質な焼結体を作製することが可能となる。その結果、得られたYAG焼結体は、平均結晶粒径30μm以下のYAGを60%以上含有し、厚み1mm当たりの可視光の直線透過率が70%以上、好適には80%以上とすることができる。

【0020】また、本発明によれば、従来のように単結

4

晶合成、HIP処理、ホットプレス、尿素沈澱法による原料の焼成等を用いる必要がなく、一般的な常圧焼成により製造するため、安価で容易に透光性YAG焼結体を得ることができる。さらに、多結晶YAG焼結体を使用して透明体を製造するため、低価格となり、強度が安定し、任意の形状を容易に製造でき、研磨等の加工を容易に行うことができる。

【0021】さらに、このYAG焼結体は、透光性、耐食性、耐摩耗性が優れていることから、時計用窓部材、放電灯用発光管、光コネクタ用部材、各種電子部品用スーム基板、磁気ディスク用基板、装飾用部材、印鑑等の各種用途に好適に使用することができる。

【0022】

【実施例】まず出発原料として、それぞれ純度が99.7%、BET比表面積5m²/g、平均粒径1μmであるAl₂O₃粉末129gとY₂O₃粉末171gとを、高純度アルミナボール600gと溶媒としてのIPA300gと共にポリボットに投入し、回転ミルで24時間混合粉砕した。得られた混合物を325メッシュに通し乾燥した後、80メッシュを通し均一な粉末を得た。この粉末を大気炉でさまざまな温度で仮焼し、得られた仮焼粉末をX線回折により

YAG(420)/YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y₂O₃(222)+Al₂O₃(113)

のピーク強度を測定した。

【0023】次に、この仮焼粉末を再度高純度アルミナボール600gと溶媒のIPA300gとともにポリボットに投入し、回転ミルで24時間混合粉砕した。粉砕した粉末を325メッシュに通し乾燥させた後、80メッシュに通し、均一な粉末を得た。この粉末を一軸プレス及びCIPを用いて生密度が2.5m³/gの成形体を作製した。

【0024】この成形体を表1に示す条件で焼成し、得られた焼結体を厚み1mmに研磨した後、粒径1μmのダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行った。この焼結体に対し、波長600nmでの直線透過率を測定した。

【0025】結果は表1に示す通りである。この結果より、仮焼を行わないか又は仮焼後のX線回折強度比が0.5未満、即ちYAG生成率が50%未満であったもの(No. 1, 14, 15)は、焼結体の直線透過率が60%未満と低く、透光性が悪いことがわかった。一方、No. 8は仮焼温度が1600℃よりも高かったため、X線回折強度比は1であるが仮焼粉末の活性度が低くなって焼結体の直線透過率が70%未満と低かった。

【0026】これらに対し、仮焼温度を1000～1600℃として、X線回折強度比を0.5以上、即ち仮焼後のYAG生成率を50%以上としたもの(No. 2～7, 9～13)は、いずれも焼結体の直線透過率が70%以上と高い透光性を示した。中でも、仮焼温度を1200～1350℃として、X線回折強度比を0.7～

0.85、即ちYAG生成率を70～85%とし、この仮焼粉末を昇温速度50～100℃/時間、1800～1900℃で10時間以上焼成したもの（No. 10～12）は、直線透過率が80%以上となり、特に高い透*

*光性を示した。

【0027】

【表1】

No	仮 焼		本 焼 成				直線透過率(%)
	温度(℃)	X線回折強度比※	温度(℃)	時間(hr)	昇温速度(℃/hr)	雰囲気	
*1	—	0	1750	2	300	真空	52
2	1000	0.51	1800	2	50	真空	72
3	1300	0.79	1800	2	100	真空	76
4	1350	0.81	1800	2	100	真空	78
5	1400	0.92	1800	2	50	真空	77
6	1500	0.98	1800	2	100	真空	75
7	1600	1.00	1800	2	100	真空	71
*8	1700	1.00	1800	2	100	真空	67
9	1550	1.00	1800	2	100	真空	73
10	1250	0.71	1850	10	50	真空	82
11	1300	0.79	1800	10	100	真空	82
12	1350	0.82	1800	10	50	真空	81
13	1300	0.79	1850	2	100	水素	80
*14	800	0.17	1700	5	300	真空	57
*15	—	0	1750	2	200	酸素	0.8

*は本発明の範囲外である。

※は下記のX線回折強度比である。

YAG(420)/[YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y₂O₃(222)+Al₂O₃(113)]

【0028】また、上記仮焼粉末のX線回折によるチャート図の例を図1に示す。仮焼温度が1000℃以下の比較例では、図1(A)に示すようにYAGのピークはほとんど見られず、上記X線回折強度比で定義されるYAG生成率は50%未満であった。これに対し、仮焼温度を1000～1600℃とした本発明実施例では、YAGのピークが多く検出され、YAG生成率が50%以上であった。

【0029】さらに、これらの仮焼粉末を用いて本焼成した時の温度と伸び率（収縮率）の関係を図2に示す。YAG生成率が50%未満である比較例の仮焼粉末を用いて焼成した場合は、図2(A)に示すように焼成収縮途中の矢印で示す時点で、逆に体積が膨張していることがわかる。これは、前述したように、YAMがYAGに変化する際に体積膨張が起きることを示しており、この体積膨張に伴って焼結体中にポイドや欠陥が生じやすく透光性を低くしてしまうのである。

【0030】これに対し、YAG生成率が50%以上である本発明実施例の仮焼粉末を用いた場合は、図2

(B)に示すように、焼成収縮の途中で体積膨張が起こることはなく、そのために透光性の高い焼結体が得られることがわかる。

【0031】なお、上記実施例では、出発原料として純度99.7%のAl₂O₃粉末、Y₂O₃粉末を用いたが、これらの粉末の純度については99.0%以上であれば、上記実施例と同様の効果があることを確認した。

【0032】

【発明の効果】このように本発明によれば、純度がそれぞれ99.0%以上のAl₂O₃粉末とY₂O₃粉末を混合した後、1000～1600℃で仮焼してなり、X線回折強度比が、

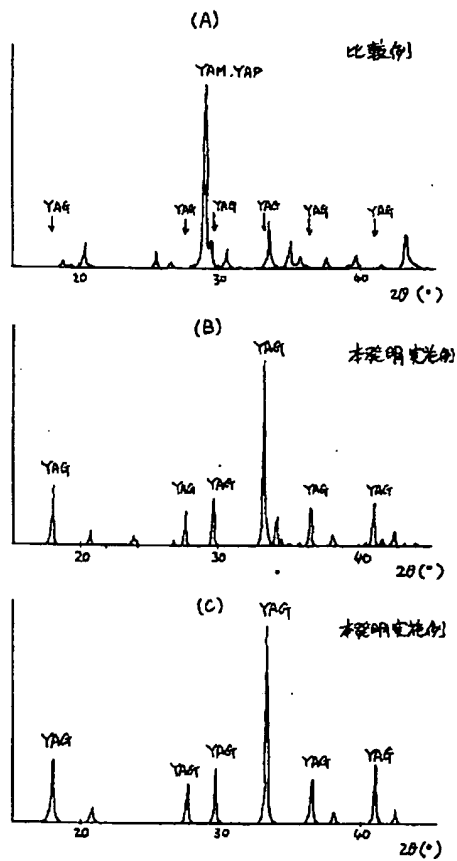
YAG(420)/[YAG(420)+YAM(-122)+YAP(121)+Y₂O₃(222)+Al₂O₃(113)] ≥ 0.5

を満たすイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末を特徴とし、このイットリウム-アルミニウム-ガーネット粉末を所定形状に成形した後、1600～1900℃の温度で焼成してイットリウム-アルミニウム-ガーネット焼結体を製造するようにしたことによって、本焼

7

成時のYAMからYAGへの変化による体積膨張に伴うポイドや欠陥の発生を抑制し、均一な焼結体を得ることができる。その結果、厚み1mmにおける可視光領域の直線透過率が70%以上であるような透光性の高いYAG焼結体を安価にかつ容易に製造することができる。またこのYAG焼結体は多結晶体であるため、強度が安定し、任意の形状を容易に製造でき、研磨等の加工を容易

【図1】



8

に行えることから、各種用途に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例及び比較例のYAG仮焼粉末におけるX線回折チャート図である。

【図2】本発明実施例及び比較例のYAG仮焼粉末を用いた焼成時の収縮挙動を示すグラフである。

【図2】

